# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001924

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT

Number: MI2004A 000402

Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 April 2005 (29.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





## Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

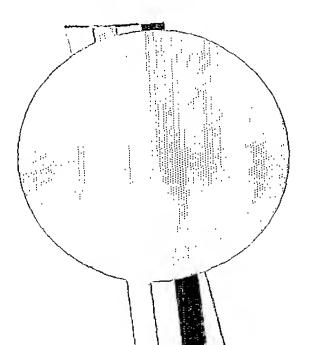
Ufficio G2



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

07 MAR, 2005

Roma, li.



IL FUNZIONARIO

Giampietro. Carlotto. Colotto

#### MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

MI 2004 A O O O 4 O 2

TO,33. Euro

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE Nº

A. RICHIEDENTE/I		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE A	ISAGRO S.P.A.	The state of the s
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	PG COD.FISCALE A3 09497920158	
INDIRIZZO COMPLETO A	MILANO	
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE A		
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	COD.FISCALE	T. C.
INDIRIZZO COMPLETO  A		
B. RECAPITO OBBLIGATORIO	<u> </u>	
IN MANCANZA DI MANDATARIO		11,003.50.6
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE B		
Indirizzo		1002
CAP / LOCALITA' / PROVINCIA B		
C. TITOLO		
<b>M</b> I	SCELE E METODO PER L'INDUZIONE DI RESI STENZA NELLA PIA	NTA
	•	ı
		•
D. INVENTORE/LDESIGNATO	I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)	
COGNOME E NOME D		
NAZIONALITA' DZ		
102	GUSMEROLI MARILENA	
NAZIONALITA' DA	L.	<u> </u>
D)	MORMILE SILVIA	
NAZIONALITA' DA		
COGNOME E NOME D	GARAVAGLIA CARLO	
NAZIONALITA' DZ		
E. CLASSE PROPOSTA	SEZIONE CLASSE SOTTOCLASSE GI E1 E2 E3 E4	E5 SOTTOGRUPPO
F. PRIORITA'	DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO	
STATO O ORGANIZZAZIONE F1		TIPO F2
NUMERO DOMANDA F3	DATA D	EPOSITO F4
STATO O ORGANIZZAZIONE F1	·	TIPO F2
NUMERO DOMANDA: F3	DATA DI	EPOSITO F4
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI		
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	Och	

#### **MODULO** A (2/2)

#### 8I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

11

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME E

NOME:

472BM GIULI MAURIZIO ED ALTRI;

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

DENOMINAZIONE STUDIO	ag. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.				
INDIRIZZO	12 Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.  13 V.Borgonuovo 10				
CAP / LOCALITA' / PROVINCIA					
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	I.1 NESSUNA				
E. AITHOTAZIONI SI ECIADI					
	NE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE				
TIPO DOCUMENTO PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	N.ES.ALL. N.ES.RIS. N.PAG.PER ESEMPLARE				
(OBBLIGATORI 2 ESEMPLARI)					
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN CRIZIONE, 2 ESEMPLARI)					
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1   ·				
DOCUMENTI DI PRIORITA' CON TRADUZIONE IN ITALIANO					
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE					
•	(SI/NO)				
LETTERA D'INCARICO	SI				
PROCURA GENERALE	NO				
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	NO				
	IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE				
ATTESTATI DI VERSAMENTO	EURO QUATTROCENTOSETTANTADUE/56				
Foglio Aggiuntivo per i Seguenti Paragrafi (Barrare i Prescelti)	A D X F				
DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)					
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITA					
PUBBLICO? (SI/NO)  DATA DI COMPILAZIONE	3/03/2004				
	6/06/2004				
MA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	Jehr				
	VERBALE DI DEPOSITO				
NUMERO DI I	OMANDA 1/11 2004 A 0 0 0 4 0 2				
,	TIAAD: BEITANIO				
	2/02/2004				
,	, and a second and				
	RESENTE DOMÁNDA, CORREDATA DI N. 01 FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.				
N. ANNOTAZIONI VA DELL'UFFICIO ROGA					
ILI	DEPOSITANTE L'UFFICHALE ROGANTE				
(/)	DELL'UFFICIO CORTONESIAMALIRIZIO				
	AND AND A CONTRACTOR OF PROPERTY OF THE PROPER				
*					

### FOGLIO AGGIUNTIVO MODULO A

Jo MI 2004 A O O O 4 O 2

DOMANDA DI BREVETT	O PER IN	VENZIONE INDUSTRIALE Nº	**** 2004 A (	1004	US
FOGLIO AGGIUNTIVO N.	1	•			
DI TOTALI:	1				

A. RICHIEDENTE/I			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
•		3	•
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	<b>A2</b>	COD.FISCALE PARTITA IVA A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4	,	
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
JRA GIURIDICA (PF / PG)	<b>A2</b>	COD, FISCALE PARTITA IVA A3	
INDIRIZZO COMPLETO	<b>A4</b>		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1		
			·
NATURA GIURIDICA - (PF / PG)	A2	COD.FISCALE PARTITA IVA A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4	AU	
D. INVENTORE/I DESIGNA	·		
Goover man New T	D1	MIRENNA LUIGI	
COGNOME E NOME			
NAZIONALITA'	D2	•	
COGNOME E NOME	D1		
NAZIONALITA'	D2		
COGNOME E NOME	D1		<u> </u>
NAZIONALITA'	<b>D2</b>		,
NOME E NOME	D1		
NAZIONALITA'	D2	·	
COGNOME E NOME	D1		
NAZIONALITA'	D2		=
COGNOME E NOME	D1		
	D2		
F. PRIORITA'		DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	ТІРО	F2
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	F4
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I		Oth	

#### PROSPETTO MODULO A

#### DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:	MI 2004 A C	00402	DATA DI DEPOS	ITO:	U 3 MAR. 200	1 &
A. RICHIEDENTE/I COGNO ISAGRO S.p.A. con sede in Milano – Italia.	)ME E NOME O DENOMI	inazione, Residenza o Stato	-		O STEER, ALFE	
C. TITOLO				<u> </u>		
"Miscele e metodo per l'induzion	ne di resistenza nella	pianta".				
	•					•
		•				•
·	·					
	Sezione	CLASSE	Sottoclasse	Grup	PO	Sottogruppo
E. CLASSE PROPOSTA						
O. RIASSUNTO						
ii)•composti promotori (Planiii)•composti modulatori (la e il loro uso per stimolare più composti scelti tra almappartenenti al gruppo PR applicativi che ne prevedo pianta.  P. DISEGNO PRINCIPA	i sistemi naturali neno due dei segu O e/o uno o più c ono l'applicazione	enti gruppi: uno o più c composti appartenenti a	composti appartenenti a al gruppo MOD, applica	l gruppo i ti singola	ESA e/o uno o più armente mediante p	composti programmi
Firma Del / Dei		The constitute believe to the first of the f				

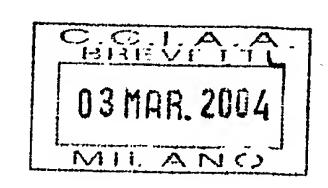
DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ISAGRO S.p.A.

Ž.

di nazionalità: Italiana

con sede in: Milano - Italia.



MI 2004 A O O O O O O 2

La presente invenzione riguarda miscele e metodo per l'induzione di resistenza nella pianta.

L'induzione di resistenza nelle piante è un metodo per il controllo delle malattie che presenta un crescente interesse, perché si basa sull'amplificazione di un processo naturale già presente nelle piante mediante l'applicazione di prodotti che, di per sé, possono essere anche poco o per nulla bioattivi.

Il processo naturale di difesa delle piante prevede una complessa rete di messaggeri, regolatori e geni che forniscono un ampio "arsenale" di risposte, tale rete essendo definita come rete di Difesa Innata delle Piante (IPD - Innate Plant Defence). Il funzionamento di questo processo è inoltre influenzato da un numero di fattori non sempre facilmente controllabili. Ne consegue perciò che un problema associato all'induzione di resistenza nelle piante è l'insorgenza di effetti indesiderabili che danneggiano economicamente la coltura. Possono,

infatti, apparire vaste necrotizzazioni che riducono la resa del raccolto e/o il suo valore economico.

3

Una possibile risposta della rete di difesa innata delle piante prevede, infatti, che le piante possano sintetizzare agenti biocidi con vari meccanismi d'azione, modificare morfologicamente la struttura cellulare, fino anche a decretare la morte della cellula (necrosi del tessuto vegetale).

Anche stress abiotici (per esempio temperature estreme, siccità, salinità), che non sono direttamente collegati ad infezioni fitopatogene, possono interferire con la rete di Difesa Innata delle Piante (IPD - Innate Plant Defence).

L'acido salicilico (SA) gioca un ruolo chiave in IPD. L'accensione o lo spegnimento, infatti, di uno specifico IPD così come la modulazione qualitativa e quantitativa delle sue risposte sono un'espressione livello di SA nei tessuti vegetali. E' stato inoltre riconosciuto che SA è sia l'interruttore di risposta locale, sia l'interruttore di una specifica Resistenza Sistemica Acquisita (SAR) che si tradursi nell'espressione di almeno 10 ritiene alla patogenesi (PR, relazionate proteine pathogenesis-related proteins). Poiché di ognuna risposte mostra un differente meccanismo queste

d'azione, l'induzione della difesa delle piante è considerata un importante mezzo per la strategia antiresistenza (M.Lodovica Gullino, Pierre Leroux and Constance M. Smith, Crop Protection, Vol. 19 (1) (2000) pp. 1-11).

L'invasione di un vegetale da parte di un fitopatogeno stimola l'aumento del contenuto di SA che, quindi, induce l'autodifesa della pianta contro il proseguimento dell'infezione in corso e permette un controllo dell'infezione, controllo che, tuttavia, non raggiunge sempre un livello accettabile. D'altra parte è noto che l'addizione di SA esogeno o di un suo analogo funzionale, stimolando risposte preventive, permette di raggiungere un migliore e a volte totale controllo dell'infezione in arrivo.

Ad oggi sono noti singoli prodotti - acido salicilico e suoi derivati, acido acetilsalicilico e suoi derivati, acido 2,6-dicloroisonicotinico (INA), S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico (BTH) - che trovano, però, un limitato impiego pratico perché non sono in grado di esplicare un controllo di malattia che sia sempre affidabile.

Questo problema si può presentare anche in quegli organismi geneticamente modificati (OGM), in cui la

1.00 Euro

modifica consiste nel mantenere una soglia di SA sufficiente ad allertare costantemente i meccanismi di autodifesa mediati dallo stesso.

L'uso di acido salicilico, oppure di suoi analoghi funzionali, può però causare effetti secondari indesiderati che influenzano negativamente la qualità e la quantità della coltura trattata. Questi effetti sono una delle cause che non hanno consentito un ampio sfruttamento dell'induzione di resistenza nelle piante nella pratica agronomica.

La Richiedente ha già precedentemente trovato che l'acido salicilico, oppure suoi derivati funzionali, sinergizzano con prodotti ad attività fungicida diretta. In particolare, sono già oggetto di brevetto composti di rame inorganici, noti nell'arte e già commercializzati, che sinergizzano in efficacia con sali rameici di derivati dell'acido salicilico, come rivendicato nella domanda di brevetto internazionale PCT/EP02/12982.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che determinati prodotti che possiedono una nulla o scarsa attività fungicida diretta, quando in miscela con acido salicilico oppure con suoi derivati funzionali, sono in grado di amplificarne l'attività, potenzialmente incrementando, però, anche il rischio

di effetti indesiderati.

La Richiedente, tuttavia, ha anche trovato che l'aggiunta di specifici composti consente di ottenere una sorprendente minimizzazione o assenza di suddetti effetti indesiderati.

La Richiedente ha, quindi, individuato miscele e un metodo applicativo che consentono l'utilizzo agronomico della IPD in modo efficiente e anche sicuro, combinando opzionalmente i componenti della miscela a seconda della necessità di amplificare le risposte e/o di assicurarsi una difesa esente da effetti indesiderati.

E' pertanto oggetto della presente invenzione una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

- i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
- ii) composti promotori (PRO) e
- iii) composti modulatori (MOD).

Oggetto della presente invenzione è anche l'uso di una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

- i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
- ii) composti promotori (PRO) e

iii) composti modulatori (MOD),
per stimolare i sistemi naturali di difesa delle
piante e indurre resistenza nella pianta.

Oggetto della presente invenzione è anche l'uso di due o più composti scelti tra almeno due dei sequenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al dove ESA, PRO e MOD MOD, gruppo assumono significati sopra descritti, applicati singolarmente programmi applicativi che prevedono mediante ne l'applicazione alternata, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

L'uso di più prodotti per ogni singola classe consente infatti di sfruttare meglio le differenti caratteristiche chimico fisiche di ciascun prodotto in modo da impartire peculiari farmacocinetiche, per meglio modularne l'azione e, quindi, rendere più efficace la tecnologia oggetto della presente invenzione.

Le miscele così ottenute possiedono proprietà tali da rendere sfruttabile nella pratica agronomica il., meccanismo di induzione di resistenza nelle piante, fornendo, perciò, un metodo economicamente

molto valido ed affidabile anche in condizioni ambientali che possano causare stress abiotici alla pianta (temperature estreme, la siccità, la salinità, ecc.).

E' pertanto ulteriore oggetto della presente invenzione un metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.

Il metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione è particolarmente vantaggioso in quanto permette di amplificare l'attività protettiva e di minimizzare gli effetti fitotossici associati ai suddetti meccanismi, dette risposte ipersensibili (HR), e di apportare un sensibile beneficio al vegetale che risulta, quindi, "immunizzato" nel suo complesso e più resistente agli agenti patogeni e a varie forme

di stress abiotico.

In particolare, i composti promotori, definita PRO, quando applicati in miscela con acido salicilico oppure con suoi analoghi funzionali ESA ("acido salicilico" esogeno), secondo la presente invenzione, sono in grado di dar luogo ad un effetto sinergico responsabile di una sorprendente amplificazione dell'attività biocida nei confronti degli agenti fitopatogeni, molto superiore alla attività attesa come calcolato mediante la formula di Limpel.

intendono: l'acido composti ESA si Per derivato dell'acido un composto salicilico, un composto mimetico dell'acido salicilico e/o salicilico, ovvero prodotti che esplicano nella pianta un'analoga funzione nel processo di induzione della resistenza sistemica acquisita (SAR, Ryals et al, 1996 Plant Cell vol.8, pagg. 1809-1819) mediata dall'acido salicilico.

Più specificatamente il composto ESA del gruppo i) può assumere il significato di:

un composto salicilico di formula (I):

$$(R_3)n$$

in cui:

- $R_1$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo  $C_1\text{-}C_6$  alchilico, oppure un catione metallico;
- $R_2$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR', oppure un catione metallico;
- $R_1$  ed  $R_2$  possono unitamente coordinare lo stesso catione metallico;
- R' rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico, oppure un gruppo benzilico opzionalmente sostituito;
- $R_3$ , uguale o diverso quando n ha valore 2, rappresenta un atomo di alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo, iodio, oppure un gruppo  $C_1$   $C_6$  alchilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alcossilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalchilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalcossilico, un gruppo  $C_2$ - $C_7$  carboalcossilico, un gruppo ciano, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito, un gruppo ossidrilico, un gruppo nitro;

- n è un numero compreso tra 0-2;
- X e Y, uguali o diversi tra loro, assumono il significato di ossigeno oppure di zolfo oppure NH;

oppure ESA può significare un composto di formula (IIa) oppure (IIb) mimetico dell'acido salicilico;

(IIa)

(IIb)

in cui  $R_1$  ed X e Y assumono i significati precedentemente descritti.

Detti composti di formula generale (I), (IIa) e (IIb) possono essere presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole

di acqua e possono essere salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali, quali ad esempio, lisina, cisteina, serina.

Detti composti (I), (IIa) e (IIb), inoltre, quando salificati con cationi metallici, s'intendono in qualsivoglia rapporto molare, dipendente dalla valenza del metallo stesso, tra acido e metallo; ad esempio per un metallo bivalente i rapporti acido e metallo possono essere 1:1, oppure 1:2.

Per composti PRO s'intendono prodotti che possiedono una nulla o scarsa attività fungicida diretta, e che, opzionalmente, possono indurre qualche tipo di difesa o, comunque, perturbazione fisiologica nella pianta.

I prodotti definiti come PRO possono, pertanto, essere una estesa varietà di composti sia di origine naturale che di sintesi, allorché siano in grado di apportare perturbazioni fisiologiche alla pianta, scatenare situazioni tali di stress anche da aspecifico. Sono, quindi, da ascrivere tutti quegli induttori di resistenza noti per non essere analoghi funzionali SA, gli stessi microrganismi del avirulenti oppure virulenti, quando usati in dosi subletali, parte degli stessi che possano indurre il

riconoscimento del patogeno, sostanze in grado di eccitare sistemi biologici della pianta causanti stress e/o risposte anche aspecifiche di difesa, non vi ultimo l'uso di chemicals non selettivi per la pianta stessa (anche erbicidi) in dosi subletali.

Più specificatamente, il composto PRO del gruppo ii), suddiviso nelle sottoclassi a-f, può assumere i seguenti significati:

- a: sali od ossidi di metalli quali sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese come solfati, nitrati, fosfati, fosfonati o fosfiti, carbonati o chelati organici, quali ad esempio, biossido di titanio, citrato di titanio, malato di titanio, ossido di zinco, solfato di zinco, nitrato di zinco, solfato di ferro, solfato di ferro, solfato di magnesio, solfato di rame, carbonato di zinco, fosfato di calcio, silice;
- b: pigmenti e coloranti, quali ad esempio blu di Prussia, rosa Bengala, ftalocianine, metallo porfirine, azzurranti ottici naturali o di sintesi, quali ad esempio, esculetina, esculina, umbelliferone, derivati stilbenici;
- esempio, glucosamina, chitina, chitosano, glucani,

come ad esempio laminarina oppure glucopirani opzionalmente sostituiti con acidi grassi oppure galattomannani, quali ad esempio, il guar;

- d: composti nitroso donatori, quali ad esempio, sodio nitroferrocianuro;
- e: acidi organici ed ammino acidi, quali ad esempio, acido benzoico, acido cinnammico, acido propionico, acido 1-ammino-1-ciclopropancarbossilico, acido  $\beta$ -amminobutirrico (BABA), aminoacidi di tipo proteico destrogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi, oppure miscele di detti aminoacidi destro e levogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi;
- f: proteine inducenti risposte immunitarie vegetali quali l'arpina.

Per MOD si intendono prodotti in grado di ridurre/eliminare le superfici necrotizzate a volte causate da agenti coinvolti nelle risposte ipersensibili (HR), oppure da agenti comunque tossici amplificati nella loro azione da SA, eventualmente potenziati dalle condizioni di stress, migliorando l'attività della miscela fitoiatrica ed ampliandone l'applicabilità in campo.

Per queste peculiari caratteristiche i composti MOD possono essere applicati in miscela o in

alternanza con gli altri componenti del metodo oggetto della presente invenzione, alla prima comparsa, o preferibilmente in azione preventiva, dei sintomi di risposte ipersensibili, anche su piante geneticamente modificate.

Più specificatamente, il composto MOD del gruppo iii) può assumere il significato di:

glutatione (GSH), oppure un composto in grado di favorirne l'accumulo nei tessuti vegetali, 4-idrossiprolina e suoi derivati, allantoina, acido L-, glutammico e suoi derivati, terzbutilidrochinone, cistina, cisteina, oppure un suo derivato di formula (III):

$$R_4$$
 $S$ 
 $N$ 
 $R_6$ 

(III)

in cui:

-  $R_1$  assume i significati precedentemente descritti,

 $R_4$  ed  $R_5$ , uguali o diversi tra loro, possono assumere il significato di un atomo di idrogeno, un

gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico, un gruppo metilcarbossilico, un gruppo metil $C_2$ - $C_7$ carboalcossilico, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito,

- $R_4$  ed  $R_5$ , unitamente tra loro, possono assumere il significato di gruppo alchilidenico  $(CH_2)_m$ -,
  - m assume valore 1 oppure 2,
- $R_6$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR'.

Detti composti di formula generale (III) possono essere presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua e possono essere salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali, quali ad esempio, lisina.

In particolare, la miscela comprendente uno o più composti MOD, applicati con uno o più composti PRO, in presenza o in assenza di uno o più composti ESA, esplica questi effetti benefici, in grado di minimizzare o evitare effetti secondari indesiderati.

Per esempio, l'applicazione di uno o più composti MOD con l'acido  $\beta$ -amminobutirrico (BABA), noto per contenere malattie fogliari ma generante necrosi (Physiological and Molecular Plant Pathology (1994), vol. 44, pagg. 273-288), produce una riduzione oppure l'eliminazione dell'effetto.

Nelle formule precedentemente riportate per gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico, si intende un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico lineare o ramificato, eventualmente sostituito da uno o più sostituenti uguali o diversi tra loro.

Esempi di tale gruppo sono: metile, etile, propile, isopropile, tertbutile, amile, esile.

Per gruppo  $C_1$ - $C_6$  alcossilico si intende un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico, come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: metossile, etossile, butossile.

Per gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalchilico, si intende un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalchilico, dove la porzione alifatica è un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico come precedentemente definito. Esempi di tale gruppo sono: tiometile, tioetile, tioamile.

Per gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalcossilico, si intende un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico come precedentemente definito. Esempi di tale gruppo sono: tiometossile, tioetossile, tiopropossile.

Per gruppo  $C_2$ - $C_7$  carboalcossilico si intende un gruppo carboalcossilico dove la porzione alifatica è

un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: carbossimetile, carbossietile, carbossipropile, carbossiesile.

Per catione metallico si intende un catione di un metallo che può essere mono, di, tri o tetravalente.

Esempi di metalli sono: sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese.

Nelle precedenti definizioni, per opzionalmente sostituito si intende uno o più sostituenti, uguali o diversi tra loro, scelti tra i seguenti gruppi: atomi di alogeno, alchili, alcossili, alchiltio, ciano, idrossi, amminocarbonili, carboalcossili.

Esempi di composti ESA preferiti sono i seguenti:

- acido salicilico,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido salicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido salicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido salicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido salicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido salicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido salicilico,
- sale di sodio dell'acido salicilico,

- sale di potassio dell'acido salicilico,
- estere metilico dell'acido salicilico,
- estere etilico dell'acido salicilico,
- estere isopropilico dell'acido salicilico,
- tioestere metilico dell'acido salicilico,
- tioestere metilico dell'acido tiosalicilico,
- tioestere etilico dell'acido salicilico,
- tioestere etilico dell'acido tiosalicilico,
- acido acetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di sodio dell'acido acetilsalicilico,
- sale di potassio dell'acido acetilsalicilico,
- estere metilico dell'acido acetilsalicilico,
- estere etilico dell'acido acetilsalicilico,
- estere isopropilico dell'acido

acetilsalicilico,

- tioestere metilico dell'acido acetilsalicilico,
- tioestere metilico dell'acido acetiltiosalicilico,
- tioestere etilico dell'acido acetilsalicilico,
- tioestere etilico dell'acido acetiltiosalicilico,
- acido 5-clorosalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di potassio dell'acido 5-clorosalicilico,
- estere metilico dell'acido 5-clorosalicilico,
- estere etilico dell'acido 5-clorosalicilico,

- estere isopropilico dell'acido 5-clorosalicilico,
- acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di potassio dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- estere metilico dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- estere etilico dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,



- estere isopropilico dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- acido 2,6-diidrossibenzoico,
- sale di rame (II) dell'acido 2,6-diidrossiben- zoico,
- estere metilico dell'acido 2,6-diidrossibenzoico,
- sale di ferro (II) dell'acido 2,6-diidrossibenzoico,
- acido 3-metilsalicilico,
- acido 3-metilacetilsalicilico,
- acido 3-metossisalicilico,
- acido 3-metossiacetilsalicilico,
- acido 3-tiometilsalicilico,
- acido 3-tiometilacetilsalicilico,
- acido 3-tiometossisalicilico,
- acido 3-tiometossiacetilsalicilico,
- acido 3-fenilsalicilico,
- acido 3-fenilacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-fenilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-fenilacetilsalicilico,
- acido 3-metossicarbonilsalicilico,
- acido 3-metossicarbonilacetilsalicilico,
- acido 3-cianosalicilico,

- acido 3-cianoacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-metossisalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-metossiacetilsalicilico,
- acido 5-nitrosalicilico,
- acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- estere metilico dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- estere etilico dell'acido 2,6-dicloroiso-

nicotinico,

- estere tiometilico del tioacido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di rame (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di ferro (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di ferro (III) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di zinco (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di sodio dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di potassio dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- estere metilico dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- estere metilico dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-carbossilico,
- acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tio-carbossilico,

- acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-carbossilico,
- sale di rame (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di zinco (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di sodio dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di potassio dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di ferro (III) dell'acido benzo[1,2,3]tia-diazolil-7-tiocarbossilico.

Per detti sali di metalli bivalenti s'intendono sali in cui i rapporti molari acido:metallo possono essere 1:1 oppure 2:1, per esempio Cu<sup>2+</sup>SA<sub>2</sub>, Cu<sup>2+</sup>SA.

Esempi di composti PRO sono i seguenti:

- biossido di titanio,
- ossido di zinco,
- ossidi di ferro,
- ossido di rame,
- nitrato di ferro,
- nitrato di zinco,

- nitrato di calcio,
- nitrato di magnesio,
- nitrato di rame,
- solfato di rame,
- solfato di zinco,
- solfato di ferro,
- solfato di calcio,
- solfato di magnesio,
- silice,
- acido silicico,
- fosfato di calcio,
- fosfato di zinco,
- fosfato di magnesio,
- sale monopotassico dell'acido fosforoso,
- sale dipotassico dell'acido fosforoso,
- miscele 50:50 del sale monopotassico dell'acido fosforoso e del sale dipotassico dell'acido fosforoso,
- carbonato di rame,
- carbonato di zinco,
- blu di Prussia,
- sodio nitroferrocianuro (III),
- glucosammina,
- N-acetilglucosammina,
- glucosammina pentaacetato,

- chitina,
- · chitosano,
- acido benzoico,
- acido 3-clorobenzoico,
- acido 4-clorobenzoico,
- acido 3-bromobenzoico,
- acido 4-bromobenzoico,
- acido 3-metilbenzoico,
- acido 3,4-dimetossibenzoico,
- acido 3,4-diidrossibenzoico,
- acido vanillico,
- acido cinnammico,
- $\bullet$  acido  $\beta$ -amminobutirrico (BABA),
- acido γ-amminobutirrico (GABA),
- guar,
- arpina,
- idrolizzati proteici commerciali di origine animale,
- idrolizzati proteici commerciali di origine vegetale,
- citrato di titanio,
- malato di titanio,
- rosa Bengala,
- ftalocianina di rame,
- ftalocianina di ferro,

- ftalocianina di zinco,
- ftalocianina di magnesio,
- cloroftalocianine di rame,
- solfoftalocianina di rame,
- metallo porfirine,
- clorofille,
- esculetina,
- esculina,
- umbelliferone,
- C.I.40650,
- C.I.40676,
- glucopiranosil pentastearato,
- glucopiranosil pentalaurato
- laminarina.

Esempi di composti MOD sono i seguenti:

- glutatione,
- Benoxacor,
- Dichlormid,
- Furilazole,
- MG 191,
- Dicyclonon,
- acido 4-tiazolidincarbossilico (TCA),
- acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico (ATCA),
- acido N-benzoil-4-tiazolidincarbossilico,
- acido N-formil-4-tiazolidincarbossilico,

- sale di sodio dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- sale di rame (II) dell'acido N-acetil-4tiazolidincarbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido N-acetil-4tiazolidincarbossilico,
- sale di sodio dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- sale di rame (II) dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- estere metilico dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- estere metilico dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- estere etilico dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- estere etilico dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- estere isopropilico dell'acido 4-tiazolidincarbossilico,
- estere isopropilico dell'acido N-acetil-4tiazolidincarbossilico,
- 4-idrossiprolina,



- sale di rame (II) della 4-idrossiprolina,
- estere metilico della 4-idrossiprolina,
- sale di sodio della 4-idrossiprolina,
- N-acetil-4-idrossiprolina,
- N, O-diacetil-4-idrossiprolina,
- allantoina,
- acido allantoico,
- acido L-glutammico,
- diestere etilico dell'acido glutammico,
- diestere metilico dell'acido glutammico,
- acido N-acetil glutammico,
- sale monosodico dell'acido L-glutammico,
- sale disodico dell'acido L-glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido L-glutammico,
- sale di ferro (II) dell'acido L-glutammico,
- sale di zinco (II) dell'acido L-glutammico,
- terzbutilidrochinone,
- cisteina,
- N-acetilcisteina,
- N-benzoilcisteina,
- estere metilico dell' S-carbossimetilcisteina,
- S-carbossimetilcisteina,
- S-carbossimetilcisteina sale di lisina,
- S-metossicarbonilmetilcisteina,
- estere metilico dell' S-metossicarbonilmetil-

cisteina,

- cistina,
- N,N-diacetilcistina,
- diestere metilico della cistina.

Un importante vantaggio del metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione consiste nel fatto di permettere di indurre le difese naturali della pianta per scopi agronomici, consentendo una risposta modulabile in magnitudo ed affidabile riguardo alle possibili insorgenze di effetti secondari pregiudizievoli la qualità e quantità delle colture trattate.

quindi, programmi prevede, metodo Tale applicativi che comportano l'applicazione di uno o più composti, tra cui l'acido salicilico e suoi analoghi funzionali già definiti ESA, in miscela oppure in alternanza con uno o più composti, già definiti PRO, in grado di amplificare la risposta indotta dagli ESA, e/o in miscela oppure in alternanza con uno o più composti già definiti MOD in grado di minimizzare e/o eliminare effetti secondari indesiderati che possono causare danni qualitativi oppure quantitativi alle colture trattate.

E' pertanto nello spirito della presente invenzione l'uso di miscele di uno o più composti

PRO, responsabili di occasionali necrosi quando applicati a colture in condizioni biotiche e abiotiche critiche, in miscela oppure in alternanza con composti ESA.

E' sempre nello spirito della presente invenzione anche l'uso di miscele di uno o più composti PRO, responsabili di occasionali necrosi quando applicati a colture in condizioni biotiche e abiotiche critiche, in miscela oppure in alternanza con composti MOD.

E' ancora nello spirito della presente invenzione l'uso di miscele di uno o più composti ESA noti per indurre SAR, in miscela oppure in alternanza con composti MOD.

Come precedentemente indicato è oggetto della presente invenzione un metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione

#### alternata.

Esempi di miscele preferite sono:

- acido salicilico + biossido di titanio + TCA,
- acido acetilsalicilico + Blu di Prussia + ATCA,
- acido salicilico + Blu di Prussia + ATCA,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico + solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico + solfato di ferro + glutatione,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + biossido di titanio,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di rame,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ossido di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ftalocianina di rame,
- acido 2,6-dicloroisonicotinico (INA) + ATCA,
- S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico (BTH) + ATCA + TCA,
- BABA + ATCA + TCA,

- BABA + cisteina,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico + chitosano + acido glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + chitosano + glutatione,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + terzbutilidrochinone,
- acido salicilico + solfato di ferro,
- acido salicilico + solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico + solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico + solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ftalocianina di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ftalocianina di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + cisteina + sale di ferro (II) dell'acido
   glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + glucosammina + ATCA,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + citrato di titanio,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +

malato di titanio,

- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + carbonato di rame,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + carbonato di rame + acetilcisteina,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + fosfato di calcio + terzbutilidrochinone.

I composti denominati ESA, PRO e MOD sono prodotti commerciali o ottenibili mediante le più comuni vie sintetiche note in letteratura.

Il metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione permette di controllare molti fitopatogeni fungini e batterici o virus.

Più in particolare, le miscele secondo la presente invenzione sono dotate di attività fungicida particolarmente elevata contro funghi fitopatogeni che attaccano le colture della vite, del tabacco, della barbabietola da zucchero, dei cereali, delle orticole, del riso, delle Cucurbitacee, degli alberi da frutto.

Esempi di funghi fitopatogeni che possono essere efficacemente combattuti con questa tecnologia sono:

- Erysiphe spp. su cereali;
- Puccinia spp. su cereali;

- Plasmopara viticola su vite;
- Pythium spp. su orticole;
- Phytophthora spp. su orticole;
- Peronospora tabacina su tabacco
- Septoria spp. su cereali;
- Sphaerotheca fuliginea sulle Cucurbitacee (ad esempio cetriolo);
- Pseudoperonospora cubensis su cucurbitacee
- Pyricularia oryzae su riso;
- Uncinula necator su vite;
- Venturia spp. su fruttiferi;
- Botrytis cinerea su vite ed orticole;
- Fusarium spp. su cereali;
- Alternaria spp. su fruttiferi ed orticole;
- -Bremia su insalate e spinacio.

Tale metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta, secondo la presente invenzione, è in grado di esplicare un'azione fungicida a carattere sia curativo che preventivo.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti

appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.

La quantità di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da preservare, il tipo di patogeno, il grado di infezione, le condizioni climatiche, il metodo di applicazione, la formulazione adottata.

Le dosi di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, possono essere comprese tra 0,5 g e 5 kg per ettaro e forniscono, in genere un controllo sufficiente.

L'applicazione di questo metodo può avvenire su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.

Si possono impiegare miscele formulate sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili,

concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo di formulazione dipenderà dall'impiego specifico.

Le miscele vengono preparate in maniera nota, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o un diluente solido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

Come diluenti solidi, o supporti, possono essere ad esempio utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farina fossile, dolomite, carbonato di calcio, magnesia, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgite, seppiolite.

Come diluenti liquidi possono essere ad esempio utilizzati, oltre all'acqua, solventi organici aromatici (xiloli o miscele di alchilbenzoli, clorobenzene, ecc.), paraffine (frazioni di petrolio), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, glicerina, ecc.), esteri (acetato di etile, di isobutile, ecc.), chetoni (cicloesanone, acetone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc.), ammidi (N,N-dimetilformammide, N-metilpirrolidone, ecc.).

Come tensioattivi possono essere utilizzati sali di sodio, di calcio, di trietilammina o

trietanolammina di alchilsolfonati, alchilarilsolfonati, alchilfenoli polietossilati, esteri del
sorbitolo polietossilati, ligninsolfonati, ecc..

Le miscele secondo la presente invenzione possono anche contenere additivi speciali per particolari scopi, ad esempio agenti adesivanti quali gomma arabica, alcool polivinilico, polivinilpirrolidone, ecc..

Qualora lo si desideri è possibile aggiungere alle miscele secondo la presente invenzione, altri principi attivi compatibili quali ad esempio altri fungicidi, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

Preferibilmente possono essere utilizzati i prodotti già rivendicati dalla domanda di brevetto internazionale PTC/EP02/12982.

Esempi di altri fungicidi che possono essere inclusi nelle composizioni dell'invenzione sono:

AC-382042, ampropylfos, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl (nella sua forma racemica oppure come isomero R otticamente attivo), benclothiaz, benomyl, bitertanol, blasticidin-S, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, chinomethionat, chloroneb, chlorothalonil,

chlozolinate, cyazofamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb, dichlofluanid, dichlone, diclobutrazol, diclomezine, dicloran, dicyclomet, diethofencarb, difenoconazolo, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, diniconazole, dinocap, dipyrithione, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, edifenphos, epoxiconazole, etaconazole, ethaboxam, ethirimol, ethoxyquin, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, ferbam, flumetover, flumorph, fluoroimide, fluotrimazole, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, folpet, flusulfamide, furalaxyl, fuberidazole, fosetylaluminium, hexaconazole, guazatine, furconazole, idrossichinolina solfato, hymexazol, ICIA0858, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, ipconazole, iprodione, IR5885, isoprothiolane, iprobenfos, iprovalicarb, kasugamycin, kresoxim-methyl, mancozeb, maneb, mebenil, mepanipyrim, mancopper, mepronil, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole, metiram, metsulfovax, MON-65500, methfuroxam, myclobutanil, 'natamycin, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, orisastrobin, oxadixyl, oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, pentaclorofenolo e suoi sali, phthalide, piperalin, poltiglia bordolese, polyoxins, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole, propineb, proquinazid, prothiocarb, prothioconazolo, pycoxystrobin, pyracarbolid, pyraclostrobin, pyrazophos, pyrifenox, pyrimethanil, pyroquilon pyroxyfur, quinacetol, quinazamid, quinconazole, quinoxyfen, quintozene, rabenazole, rame idrossido, rame ossicloruro, rame solfato, RH-7281, RPA-407213, simeconazolo, spiroxamine, spiromesifen, metominostrobin, streptomycin, SYP-L-190, tebuconazole, tetraconazole, thiabendazole, thicyofen, thifluzamide, thiophanate-methyl, thiram, tolclofos-methyl, tolylfluanid, tioxymid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorf, trifloxystrobin (CGA 279202), triflumizole, triforine, triticonazole, zolfo, ziram, validamycin, vinclozolin, zineb, zoxamide.

Detti composti fungicidi sono composti commerciali oppure prossimi alla commercializzazione.
Una loro descrizione può essere facilmente reperita nella letteratura tecnica, ad esempio in "The

pesticide manual", 2000, XII edizione, British Crop Protection Council Ed.

Per IR5885 si intende uno dei composti tra quelli rivendicati nella domanda di brevetto EP-A-1028125.

La concentrazione di principio attivo nelle suddette miscele può variare entro un ampio intervallo a seconda del composto attivo, delle applicazioni a cui sono destinate, delle condizioni ambientali e del tipo di formulazione adottato.

In generale la concentrazione di principio attivo è compresa tra 1% e 90%, preferibilmente tra 5 e 50%.

Vengono ora forniti i seguenti esempi di applicazione del metodo secondo la presente invenzione, a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

#### Esempio 1:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel controllo di <u>Plasmopara viticola</u> su vite in applicazione fogliare preventiva (prova serra). Tabella 1

Foglie di piante di vite cultivar Merlot, allevate in vasi, in ambiente condizionato  $(20\pm1^{\circ}\text{C},$ 

70% di umidità relativa), sono trattate per irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato le piante sono infettate sulla pagina inferiore con una sospensione acquosa di spore di *Plasmopara viticola* (200.000 spore per cm³).

Le piante vengono tenute in ambiente saturo di umidità, a 21°C, per il periodo di incubazione del fungo e, al termine di detto periodo (7 giorni), viene valutata l'attività fungicida secondo una scala percentuale di valutazione da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente infetta).

Dai dati riportati nella tabella 1, è possibile constatare l'effetto sinergico delle miscele, costituite dalle miscele in esame, in confronto con l'efficacia attesa utilizzando la formula di Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol.19, pagg. 309-315):

$$E = x + y - (xy/100)$$

dove:

- E è l'attività fungicida attesa, in assenza di effetti sinergici, da una miscela ottenuta mescolando g. $\underline{x}$  del composto X con g. $\underline{y}$  del composto Y;
  - x è l'attività del composto X quando utilizzato

da solo alla dose di g.x;

- y è l'attività del composto Y quando utilizzato da solo alla dose di  $g.\underline{y}.$ 

Quando l'attività fungicida trovata sperimentalmente è maggiore del valore di E, tale attività è da considerarsi effetto di sinergia.

### Tabella 1

Attività preventiva a 7 giorni su *Plasmopara* viticola delle miscele del sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico ( $Cu^{2+}$  ASA<sub>2</sub>), che a 64 ppm\*(g.x) è 78 (x).

			Attività			=
	!	'	ALLIVICA	Attività		
	Dose		miscela	sperimen	Fattore	Effetti
Miscele	ppm*	Attività	secondo	speramen	· di	indesi-
		(y)	m ! 7	tale	sinergia	derati
	(g. <u>y</u> )	,	Limpel	miscela	STHELGIA	uc.ac.
			(E)			
TiO2	24	24	83,28	100	1,20	0
Blu Prussia	12,5	13	80,86	100	1,24	0
BIN LINSET	12,5					
FeSO <sub>4</sub>	28	40	86,80	100	1,15	0
ZnSO <sub>4</sub>	33	22	82,84	100	1,21	0
	32	48	88,56	100	1,13	0
CuSO <sub>4</sub>	32					0
ZnO	33	30	84,60	99	1,17	0

<sup>\*</sup> le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo Equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

## Tabella 2

L'attività preventiva a 7 giorni su Plasmopara viticola delle miscele del sale di rame (II) dell'acido salicilico ( $Cu^{2+}SA$ ), che a 64 ppm\* ( $g.\underline{x}$ ) è 85 (x).



		1,	Attività			
,	Dose		miscela	Attività	Fattore	Effetti
Miscele	ppm*	Attività	secondo	sperimen	di	indesi-
	(g. <u>y</u> )	(y)	Limpel	tale	sinergia	derati
			(E)	miscela		
TiO <sub>2</sub>	24	24	88,60	100	1,13	2
Blu Prussia	12,5	13	86,95	100	1,15	4
FeSO <sub>4</sub>	28	40	91,00	100	1,09	5
ZnSO <sub>4</sub>	33	22	88,30	100	1,13	5
CuSO <sub>4</sub>	32	48	92,20	100	1,08	5
ZnO	33	30	89,5	100	1,11	3

\* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

### Tabella 3

Attività preventiva a 7 giorni su Plasmopara

viticola delle miscele ternarie:

		Attività	Effetti
Miscele	Dose ppm*	sperimentale	indesidera
		miscela	ti
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + Blu di	no 10 E		
Prussia	50 + 30 + 12,5	100	, 0
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + Blu di	50 + 30 + 12,5	100	0
Prussia		100	<del>                                     </del>
Cu <sup>2+</sup> SA + TiO <sub>2</sub> + Blu di	50 + 30 + 12,5		
Prussia		100	0

\* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

# Esempio 2:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel controllo di <u>Peronospora Tabacina</u> su tabacco in applicazione fogliare preventiva (prova serra) Tabella 4

Foglie di piante di tabacco cultivar Burley, allevate in vasi, in ambiente condizionato (20±1°C, 70% di umidità relativa), sono trattate per

irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato le piante sono infettate sulla pagina inferiore con una sospensione acquosa di spore di Peronospora Tabacina (200.000 spore per cm³).

Dopo 24 ore di permanenza in ambiente saturo di umidità, a 21°C, le piante sono trasferite in un altro ambiente condizionato per il periodo di incubazione del fungo e, al termine di detto periodo (7 giorni), viene valutata l'attività fungicida secondo una scala percentuale di valutazione da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente infetta).

## Tabella 4

Attività preventiva a 7 giorni su Peronospora tabacina delle miscele del sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico ( $Cu^{2+}$  ASA), che a 75 ppm\* (g.x) è 85 (x).

Dose Miscele ppm* (y) (g.Y)	Attività miscela secondo Limpel (E)	Attività sperimen tale miscela	Fattore di sinergia	Effetti indesi- derati
-----------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	---------------------------	------------------------------

		·				
TiO <sub>2</sub>	24	5	85,75	98	1,14	0
FeSO <sub>4</sub>	28	15	87,25	98	1,12	0
ZnSO4	33	20	88,0	98	1,14	0
CuSO <sub>4</sub>	32	45	91,75	100	1,09	0
ZnO	33	15	87,25	97	1,11	0

\* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

## Esempio 3:

Valutazione della fitotossicità delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD su Fagiolo in applicazione fogliare (prova serra). Tabella 5

Foglie di piante di fagiolo cultivar Borlotto di Vigevano, allevate in vasi, in ambiente condizionato (25±1°C, 60% di umidità relativa), sono trattate per irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato viene valutata l'intensità delle necrosi o decolorazioni fogliari con una scala di valutazione che va da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente necrotizzata o decolorata).

Tabella 5

Miscele	Dose ppm	Necrosi Fogliare	Decolorazione Fogliare
BTH	125	10	40
BTH + ATCA	125 + 125	5	0
BTH + TCA	125 + 125	5	0
BTH + cisteina	125 + 125	8	2
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub>	125	40	0
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub> + TCA	125 + 125	0	0
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub> + ATCA	125 + 125	0	0
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub> + glutatione	125 + 125	2	0
Cu <sup>2+</sup> ASA <sub>2</sub> + cisteina	125 + 125	5	0
Cu <sup>2+</sup> SA	125	55	5
Cu <sup>2+</sup> SA + TCA	125 + 125	5	0
Cu <sup>2+</sup> SA + ATCA	125 + 125	0	0
Cu <sup>2+</sup> SA + glutatione	125 + 125	5	0
Cu <sup>2+</sup> SA + cisteina	125 + 125	5	0
INA	125	50	10
INA + TCA	125 + 125	10	5
INA + ATCA	125 + 125	00	0
INA + glutatione	125 + 125	3	0
INA + cisteina	125 + 125	4	0
BABA	125	30	15
BABA + TCA	125 + 125	2	0

BABA + ATCA	125 + 125	. 0 .	0 -
BABA + glutatione	125 + 125	3	0
BABA + cisteina	125 + 125	2	0
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub>	1.25	42	5
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub> + TCA	125 + 125	3	0
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub> + ATCA	125 + 125	0	0
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub> + glutatione	125 + 125	. 2	0
Cu <sup>2+</sup> SA <sub>2</sub> + cisteina	125 + 125	2	0

#### Esempio 4:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel in vite viticola su Plasmopara di controllo applicazione fogliare preventiva (prova serra), indesiderati di effetti eliminazione degli fitotossicità. Tabella 6.

### Tabella 6

Attività preventiva a 7 giorni su Plasmopara viticola delle miscele del sale di rame (II) dell'acido salicilico ( $Cu^{2+}SA$ ), che a 64 ppm\* ( $g.\underline{x}$ ) è 85 (x). (I dati senza l'aggiunta di un composto MOD sono già riportati nella Tabella 2.)

	·					
	Dose	1	Attività	Attività	Fattore	
Miscele	ppm*	Attività	miscela	sperimen	di	Effetti
	(g.y)_	(y)	secondo	tale	sinergia	indesi-

			Limpel	miscela		derati
			(E)			
TiO2 + ATCA**	24	24	88,60	100	1,13	0
Blu Prussia + ATCA	12,5	13	86,95	1.00	1,15	0
FeSO <sub>4</sub> + TCA**	28	40	91,00	100	1,09	0
ZnSO <sub>4</sub> +ATCA	33	22	88,30	100	1,13	0
CuSO <sub>4</sub> + TCA	. 32	48	92,20	100	1,08	0
ZnO + ATCA	33	30	89,5	100	1,11	00

- \* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.
- \*\* la dose applicata di ATCA e di TCA è di 125 ppm.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

#### RIVENDICAZIONI

- 1. Miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:
  - i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
  - ii) composti promotori (PRO) e
  - iii) composti modulatori (MOD).
- 2. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti ESA del gruppo i) sono scelti tra acido salicilico, un composto derivato dell'acido salicilico e/o un composto mimetico dell'acido salicilico.
- 3. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti ESA del gruppo i) sono scelti tra:

un composto salicilico di formula (I):

$$(R_3)n$$

in cui:

-  $R_1$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo  $C_1\text{-}C_6$  alchilico, oppure un catione

(I)

## metallico;

- $_{\rm -}$   $R_2$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR', oppure un catione metallico;
- $R_1$  ed  $R_2$  possono unitamente coordinare lo stesso catione metallico;
- R' rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alchilico, oppure un gruppo benzilico opzionalmente sostituito;
- $R_3$ , uguale o diverso quando n ha valore 2, rappresenta un atomo di alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo, iodio, oppure un gruppo  $C_1$   $C_6$  alchilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  alcossilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalchilico, un gruppo  $C_1$ - $C_6$  tioalcossilico, un gruppo  $C_2$ - $C_7$  carboalcossilico, un gruppo ciano, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito, un gruppo ossidrilico, un gruppo nitro;
  - n è un numero compreso tra 0-2;
- X e Y, uguali o diversi tra loro, assumono il significato di ossigeno oppure di zolfo oppure NH;

oppure un composto di formula (IIa) oppure (IIb) mimetico dell'acido salicilico;



(IIa)

(IIb)

in cui  $R_1$  ed X e Y assumono i significati precedentemente descritti.

- 4. Miscela secondo la rivendicazione 3, caratterizzata dal fatto che i composti (I), (IIa) e (IIb), quando salificati con cationi metallici, sono presenti in qualsivoglia rapporto molare acido/metallo, dipendente dalla valenza del metallo stesso.
- 5. Miscela secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che il rapporto molare acido/metallo è uguale a 1:1 o 1:2 per un metallo

bivalente.

- 6. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti promotori PRO del gruppo ii) sono scelti nelle sottoclassi a-f:
- a: sali od ossidi di metalli quali sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese come solfati, nitrati, fosfati, fosfonati o fosfiti, carbonati o chelati organici, quali ad esempio, biossido di titanio, citrato di titanio, malato di titanio, ossido di zinco, solfato di zinco, nitrato di zinco, solfato di ferro, nitrato di ferro, solfato di calcio, ossidi di ferro, solfato di magnesio, solfato di rame, carbonato di zinco, fosfato di calcio, silice;
- b: pigmenti e coloranti, quali ad esempio blu di Prussia, rosa Bengala, ftalocianine, metallo porfirine, azzurranti ottici maturali o di sintesi, quali ad esempio, esculetina, esculina, umbelliferone, derivati stilbenici;
- c: saccaridi e derivati, quali ad esempio, glucosamina, chitina, chitosano, glucani, come ad esempio laminarina oppure glucopirani opzionalmente sostituiti con acidi grassi oppure galattomannani, quali il guar;
  - d: composti nitroso donatori, quali sodio

nitroferrocianuro;

- e: acidi organici ed ammino acidi, quali acido benzoico, acido cinnammico, acido propionico, acido 1-ammino-1-ciclopropancarbossilico, acido  $\beta$ -amminobutirrico (BABA), aminoacidi di tipo proteico destrogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi, oppure miscele di detti aminoacidi destro e levogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi;
- f: proteine inducenti risposte immunitarie vegetali quali l'arpina.
- rivendicazione secondo la Miscela 7. caratterizzata dal fatto che i composti modulatori MOD del gruppo iii) sono scelti tra: glutatione (GSH), oppure un composto in grado tessuti vegetali, l'accumulo nei favorirne idrossiprolina e suoi derivati, allantoina, acido Lsuoi derivati, terzbutilidrochinone, glutammico e cistina, cisteina, oppure un suo derivato di formula

$$R_4$$
 $S$ 
 $N$ 
 $R_6$ 
 $(III)$ 

in cui:

(III):

- $R_1$  assume i significati precedentemente descritti,
- $R_4$  ed  $R_5$ , uguali o diversi tra loreni rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo  $C_1$ -con alchilico, un gruppo metilcarbossilico, un gruppo metil $C_2$ - $C_7$ carboalcossilico, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito,
- $R_4$  ed  $R_5$ , unitamente tra loro, rappresentano un gruppo alchilidenico  $(CH_2)_{\mathfrak{m}}$ -,
  - m assume valore 1 oppure 2
- $R_6$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR'.
- 8. Miscela secondo le rivendicazioni 3 o 7, caratterizzata dal fatto che i composti di formula generale (I), (IIa) e (IIb) e (III) sono presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua o sono salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali.
- 9. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, è presente in una quantità compresa tra 0,5 g e 5 kg per ettaro.
- 10. Miscela secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni da 1 a 9, comprendente altri principi attivi compatibili con i composti ESA, PRO e MOD quali altri fungicidi, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

- 11. Miscela secondo la rivendicazione 10, caratterizzate dal fatto che la concentrazione di principio attivo è compresa tra 1 e 90%.
- 12. Uso di una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:
  - i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
  - ii) composti promotori (PRO) e
  - iii) composti modulatori (MOD),

dove ESA, PRO e MOD assumono i significati secondo una delle rivendicazioni da 2 a 11, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

13. Uso di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati secondo una delle rivendicazioni da 2 a 11, applicati singolarmente mediante programmi applicativi chè ne prevedono l'applicazione

alternata, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

- 14. Uso secondo una delle rivendicazioni 12 o 13, per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole a carattere sia curativo che preventivo.
- naturali stimolare i sistemi Metodo per 15. difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di uno o più composti ESA e/o in miscela con uno o più composti PRO e/o in miscela con uno o più composti MOD, dove ESA, PRO e delle significati secondo una assumono MOD rivendicazioni da 2 a 11, sia in miscela ta loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.
- 16. Metodo secondo la rivendicazione 15 per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole a carattere sia curativo che preventivo.
  - 17. Metodo secondo la rivendicazione 15 dove l'applicazione della miscela avviene su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.
  - 18. Metodo secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che la quantità di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO,

MOD, da applicare è presente in una quantità compresa tra 0,5 g e 5 kg per ettaro.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG

I MANDATARII

(firma)

(per sè e per gli altri)